

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-333165

(43) 公開日 平成8年(1996)12月17日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 35/584			C 0 4 B 35/58	1 0 2 G
35/64				1 0 2 F
				1 0 2 M
			35/64	E

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平7-136604

(22) 出願日 平成7年(1995)6月2日

(71) 出願人 000006264

三菱マテリアル株式会社

東京都千代田区大手町1丁目5番1号

(72) 発明者 高山 孝一

埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱  
マテリアル株式会社セメント研究所内

(72) 発明者 竹之内 武義

埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱  
マテリアル株式会社セメント研究所内

(74) 代理人 弁理士 重野 剛

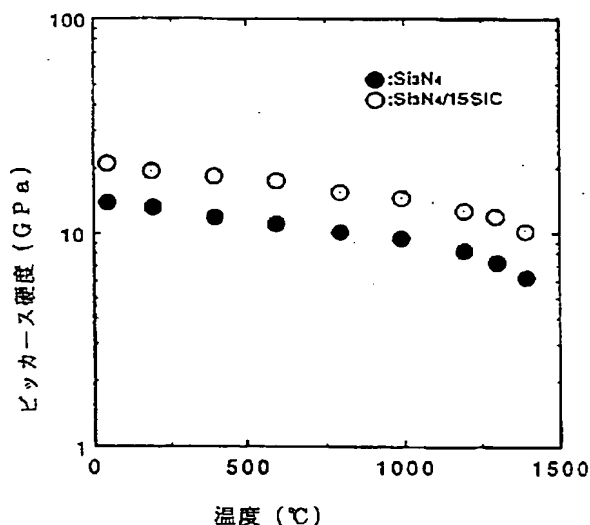
(54) 【発明の名称】 窒化珪素複合セラミックスの製造方法

(57) 【要約】

【目的】 高強度、高靱性、高硬度で耐摩耗性に優れた窒化珪素複合材料であって、高温構造材料に応用可能なセラミックス材料を提供する。

【構成】 窒化珪素をマトリックスとし、炭化珪素、炭化チタン、窒化チタン及び硼化チタンよりなる群から選ばれる1種又は2種類以上の粒子又はウィスカーが1～30体積%分散してなる窒化珪素複合セラミックスを製造するに当り、窒化珪素粉末に前記分散粒子又はウィスカーを混合して、放電プラズマ焼結する。

【効果】 ナノサイズの分散粒子又はウィスカーにより材料組織が緻密、均質化され、硬度、強度、靱性が改善されるため、高温でも強度が維持される。低温短時間の放電プラズマ焼結により窒化珪素と分散粒子又はウィスカーとは強い界面を形成し、破壊靱性、硬度等の機械的特性が著しく高くなる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 窒化珪素をマトリックスとし、炭化珪素、炭化チタン、窒化チタン及び硼化チタンよりなる群から選ばれる1種又は2種類以上の粒子又はウィスカーが1～30体積%分散してなる窒化珪素複合セラミックスを製造する方法であって、窒化珪素粉末に前記分散粒子又はウィスカーを混合して、放電プラズマ焼結することを特徴とする窒化珪素複合セラミックスの製造方法。

【請求項2】 請求項1に記載の方法において、放電プラズマ焼結を、真空又は窒素雰囲気中で、温度1400℃以上及びプレス圧100～500kgf/cm<sup>2</sup>の条件で行うことを特徴とする窒化珪素複合セラミックスの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、特殊構造の窒化珪素複合セラミックスの製造方法に関する。更に、詳しくは特殊構造を有し、高強度、高靱性、高硬度で、耐熱衝撃性に優れた窒化珪素複合セラミックスの製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 窒化珪素は、耐熱性、耐食性や機械的特性に優れることから、高温構造材料として、広く利用されている。しかし、自動車用部材、ガスタービン部材などの先進的な構造材料分野への応用には、現在の窒化珪素の破壊靱性、破壊強度、信頼性のレベルでは、未だ十分でなく、更なる高靱化、高強度化、高信頼化などの特性向上が必要である。

【0003】 これらの特性の向上のために、セラミックスの複合化が多く分野で試みられている。この複合化は、マトリックス中にさまざまな第二相を分散させ、微細組織を不均質化することによって、特性向上を試みるもので、その主たる目的は高靱化である。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、このような複合化では、相補的な効果の付与が主流であり、線形的に予測できる範囲の複合化しか期待されない。従って、より一層の特性向上のためには、従来の複合化とは異なる材料設計と焼結方法の考えが必要になる。

【0005】 本発明は上記従来の実情に鑑みてなされたものであって、窒化珪素マトリックス粒子中に特定の微粒子又はウィスカーを分散複合化した構造のセラミックス材料を製造するに当り、特殊な焼結法を採用することにより、窒化珪素の特性改善を図り、高性能の複合セラミックス材料、即ち、摺動部材においては、窒化珪素の粒成長を制御し、耐摩耗性を高め、また、高温構造部材においては、使用中の破壊特性を大幅に改善した材料を提供することを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明の上記目的は、以

下の構成要件からなる各発明によって、達成される。

【0007】 請求項1の窒化珪素複合セラミックスの製造方法は、窒化珪素をマトリックスとし、炭化珪素、炭化チタン、窒化チタン及び硼化チタンよりなる群から選ばれる1種又は2種類以上の粒子又はウィスカーが1～30体積%分散してなる窒化珪素複合セラミックスを製造する方法であって、窒化珪素粉末に前記分散粒子又はウィスカーを混合して、放電プラズマ焼結することを特徴とする。

【0008】 請求項2の窒化珪素複合セラミックスの製造方法は、請求項1に記載の方法において、放電プラズマ焼結を、真空又は窒素雰囲気中で、温度1400℃以上及びプレス圧100～500kgf/cm<sup>2</sup>の条件で行うことを特徴とする。

【0009】 以下に本発明を詳細に説明する。

【0010】 本発明の窒化珪素複合セラミックスの製造方法は、マトリックスとして窒化珪素(Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)を、分散粒子又はウィスカーとして、炭化珪素(SiC)、炭化チタン(TiC)、窒化チタン(TiN)及び硼化チタン(TiB<sub>2</sub>)よりなる群から選ばれる1種又は2種以上を用い、これらを混合して放電プラズマ焼結することが特徴である。

【0011】 本発明において、分散粒子の平均粒子径は500nm以下、また、分散ウィスカーの平均径は0.3～5μmである。このような分散粒子又はウィスカーを用いる理由は、窒化珪素結晶内に取り込まれ易いこと、そして、材料欠陥となるほどのマイクロクラックが発生しない範囲であること等による。

【0012】 また、分散粒子又はウィスカーの割合を1～30体積%とする理由は、この組成範囲であれば焼結時における窒化珪素粒子の寸法、形状の制御に効果があり、得られる複合焼結体の組織を均質化して、常温及び高温時の破壊強度、破壊靱性、硬度などを高めることができるためである。分散粒子又はウィスカーは前述のものの中から2種以上併用配合することもできるが、いずれの場合もその合計で1～30体積%とする。

【0013】 一方、マトリックスを構成する窒化珪素粉末の平均粒子径は0.2μm以下とするのが好ましい。このような粒子径であれば高強度窒化珪素複合セラミックスを得ることができる。

【0014】 本発明においては、窒化珪素粉末と上述の分散粒子又はウィスカーとを所定割合で混合し、この窒化珪素粉末と分散粒子又はウィスカーとの合計に対して5～10重量%の焼結助剤を混合し、得られた混合物を放電プラズマ焼結する。

【0015】 この放電プラズマ焼結は、真空又は窒素雰囲気中で温度1400℃以上、特に1500～1600℃、プレス圧100～500kgf/cm<sup>2</sup>の条件で行うのが好ましい。焼結温度が1400℃未満であったり、プレス圧が100kgf/cm<sup>2</sup>未満であると十分

に緻密な焼結をなし得ない。

【0016】

【作用】本発明は、放電プラズマ焼結により、窒化珪素マトリックス中に分散した炭化珪素等の分散粒子又はウィスカーに、以下のような役割を与えることにより、高温構造材料としての問題点を克服した。即ち、本発明で製造される窒化珪素複合セラミックスにおいて、放電プラズマ焼結及び窒化珪素マトリックス中に分散した分散粒子又はウィスカーの役割は、次の①、②である。

【0017】① プラズマ焼結では、低温、短時間焼結で緻密化が可能であり、焼結条件によって、 $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> と  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> の割合を制御できる。放電プラズマ焼結では、ホットプレスの焼結促進要素である加熱による拡散と、加圧による塑性流動の他に、放電プラズマの発生に伴う粒子表面の活性化、粒子間での放電による自己発熱などによる拡散や物質移動の拘束化が焼結に寄与している。また、従来の焼結方法では、窒化珪素粒内に分散した分散粒子の役割は、特願平5-263377号で報告しているように、 $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> が焼結助剤に起因して生成する粒界相に融解し、そこから  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> として析出するときの成長核の役割を果たし、柱状の  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> の成長を促進するものである。この柱状  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> は、ナノサイズの分散粒子を核にして成長するために、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 粒子の寸法が良く制御され、分散粒子の添加量とともに破壊靱性は向上し、柱状の Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> が成長しても破壊源は増大しないので、同時に破壊強度も向上する。

【0018】放電プラズマ焼結では、更にこのような役割に加え、 $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> と  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> の割合の制御、微細組織の制御が可能である。また、マトリックスと分散粒子又はウィスカーとの結合が強く、柱状  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> の割合が減り、 $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> の割合が多い焼結体でも破壊靱性値が高く、また、 $\alpha$ 相と  $\beta$ 相の割合が逆な場合でも、破壊強度と硬度を向上させることができる。

【0019】しかし、分散粒子又はウィスカーの割合が30体積%を超えると、低温焼結では緻密な焼結体は得られず、緻密化のために高温で焼結すると従来のナノ複合セラミックスの特性と同程度のものしか得られないため、この分散割合は30体積%以下とする。

【0020】② 分散粒子又はウィスカーは、マトリックスの Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> と不純物を介することなく直接結合し、粒界の構造制御を行ない、高温まで強い界面を実現する。そのために高温で粒界の軟化により生じる粒界のすべりやスローラックグロースが抑制され、高温まで脆性的な破壊が維持され、高温での硬度、破壊強度などが改善される。

【0021】本発明では、このように、放電プラズマ焼結により、窒化珪素マトリックス中に特定の割合で分散させた特定の分散粒子又はウィスカーに、以上述べた役

割を与えることにより、従来の窒化珪素の機械的特性を改善することが可能になった。その結果、高温領域まで高強度、高靱性、高硬度を維持し、耐熱衝撃性を要求される高温構造材料用窒化珪素複合セラミックスの実現を可能とした。

【0022】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明する。以下においては、分散粒子として、TiN、TiC、SiC、TiB<sub>2</sub> 粉末を、また、分散ウィスカーとして SiC ウィスカーを添加した実施例を挙げるが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではなく、分散粒子又はウィスカーの種類や組み合わせ等において、他の構成を採用し得る。なお、用いた原料は次の通りである。

【0023】Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 粉末：宇部興産社製「SN-E10」（平均粒子径0.3  $\mu$ m）

SiC 粉末：昭和電工社製「ウルトラデンシック DUB-1」（平均粒径0.3  $\mu$ m）

TiC 粉末：古河機械金属社製「STD」（平均粒径0.2  $\mu$ m）

TiN 粉末：TiOxide 社製（平均粒径0.2  $\mu$ m）

TiB<sub>2</sub> 粉末：出光マテリアル社製（平均粒径0.7  $\mu$ m の粉碎品）

SiC ウィスカー：東海カーボン社製「TWS-400」（平均径1.0  $\mu$ m、アスペクト比10）

実施例1~11、比較例1~3

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 粉末に対して、分散粒子を表1に記載の配合割合で添加し（実施例2のみウィスカーを用い、他はすべて粒子を用いた。）、更に、この Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 粉末と分散粒子（又はウィスカー）との合計に対して8重量%の Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を添加し、エタノールを分散媒として、攪拌ミルで1時間湿式混合（ウィスカー添加の場合はボールミルで混合）した。混合スラリーをスプレードライヤーで乾燥造粒して、原料粉末とした。

【0024】焼結には、住友プラズマ焼結装置（住友石炭鉱業社製）を使用し、原料粉末を黒鉛ダイスに充填して真空中で、焼結温度1550℃で5~10分間保持した。比較例1~3では焼結温度1650℃とした。この時のプレス圧は400 kgf/cm<sup>2</sup> とした。得られた焼結体の機械的特性の評価は JIS に準じて行った。

【0025】破壊強度は3点曲げ試験法、硬度はピッカース硬度計（荷重1 kg、荷重時間10秒、室温~1400℃、真空中）、破壊靱性値は IF 法により測定した。

【0026】表1に、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> と分散粒子の組成配合による破壊靱性値、硬度、破壊強度の特性を示す。

【0027】比較例4~6

表1に示す組成割合で混合したものを、焼結温度1700℃で4時間常圧焼結したこと以外は実施例1と同様に

して焼結体を得、その機械的特性を測定し、結果を表1 \*【0028】  
に示した。 \* 【表1】

窒化珪素複合セラミックスの組成割合による機械的特性

例	配合組成 (体積%)					破壊靱性値	破壊強度	硬度
	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	SiC	TiC	TiN	TiB <sub>2</sub>	[MPam <sup>1/2</sup> ]	[MPa]	[GPa]
実施例	1	95	5	0	0	11.2	1480	19.5
	2	95	5	0	0	12.5	1390	18.8
	3	85	15	0	0	12.0	1450	20.5
	4	70	30	0	0	10.8	1320	21.2
	5	95	0	5	0	11.0	1360	19.4
	6	80	0	20	0	11.8	1340	20.1
	7	90	0	0	10	12.0	1320	19.2
	8	80	0	0	20	11.4	1250	18.5
	9	70	0	0	30	11.0	1290	18.0
	10	95	0	0	5	11.8	1280	19.6
	11	80	0	0	20	11.2	1300	21.5
比較例1	60	40	0	0	0	6.8	1010	16.2
比較例2	60	0	40	0	0	6.9	980	15.7
比較例3	60	0	0	0	40	6.3	940	15.9
比較例4	90	10	0	0	0	6.7	970	15.6
比較例5	90	0	10	0	0	6.4	940	15.3
比較例6	90	0	0	0	10	6.1	960	15.0

(注1) 実施例2では、炭化珪素のウィスカーを用いた。

(注2) 比較例1～3は、1650℃でプラズマ焼結した。比較例4～6は、焼結温度1700℃で4時間常圧焼結した。

【0029】表1から明かなように、本発明の窒化珪素複合セラミックスは、ナノサイズの分散粒子により材料組織が微細、均質化され、本発明の組成範囲外の比較例1～3及び従来の焼結方法による比較例4～6の焼結体に比べて、硬度、破壊強度、破壊靱性が改善されている。

【0030】なお、実施例3で得られた窒化珪素複合セラミックスと、分散粒子を用いずに別途製造したSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>単相の焼結体について、高温硬度を調べた結果を図1に示す。

【0031】図1より明かなように、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>単相では、1200℃以上の高温で著しい硬度の低下を生じるのに対し、SiCを分散させてプラズマ焼結した本発明の窒化珪素複合セラミックスでは、分散粒子が窒化珪素と不純物を介することなく直接結合し、高温まで強い結合界面を形成しており、高温硬度の低下が抑制されている。

【0032】

【発明の効果】以上詳述した通り、本発明の窒化珪素複合セラミックスの製造方法により製造された窒化珪素複合セラミックスは、窒化珪素の結晶粒内及び／又は粒界にナノサイズの分散粒子又はウィスカーが存在する特殊な組織構造を有する窒化珪素複合セラミックスであって、低温短時間の放電プラズマ焼結により窒化珪素と分散粒子又はウィスカーとは強い結合界面を形成していることから、破壊靱性、硬度等の機械的特性が著しく高い。その上、高温時でも高硬度・高強度の特性を有する材料である。従って、本発明によれば、高温構造材料に応用可能な高特性セラミックス材料が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例3で製造された窒化珪素複合セラミックスと、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>単相の焼結体の高温硬度を示すグラフである。

(5)

特開平8-333165

【図1】

